

Entwicklungsstand und Entwicklungsprobleme der elektrochemischen Sauerstoffmeßtechnik

Gemeinschaftsbericht des Arbeitskreises „EMK-Messungen“

Bericht Nr. 296 des Ausschusses für metallurgische Grundlagen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*)

Einführung in das Meßverfahren mit Erörterung der notwendigen Eigenschaften des Festelektrolyten, der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen sowie der möglichen Fehlerquellen. Überblick über die verschiedenen Sondenbauformen für die elektrochemische Sauerstoffmessung in Schmelzen und Gasen.

Present state and development problems of the electrochemical oxygen measuring technique

Elucidation of the principles of the EMF-method and discussion of the indispensable properties of the solid electrolyte material. Precision and reproducibility of the measurements and possible sources of error. Review of the various types of probes for the electrochemical measurement of the oxygen activity in melts and gases.

Stade d'avancement et problèmes du développement de la technique de mesure de l'oxygène

Explication des principes de la méthode FEM et discussion des propriétés indispensables de l'électrolyte solide. Précision et reproductibilité des mesures et sources d'erreur possibles. Revue des divers types des sondes pour la mesure électrochimique de l'activité de l'oxygène dans des bains et gaz.

In Stahlschmelzen tritt Sauerstoff in zwei verschiedenen Zustandsformen auf: einmal als in der Schmelze gelöster Sauerstoff und zum anderen als Bestandteil suspendierter Oxidpartikeln. Im gelösten und aktiven Zustand bestimmt Sauerstoff den Ablauf von Frisch-, Desoxidations- und Entschwefelungsreaktionen, im ausgefallenen, passiven Zustand den Verunreinigungsgrad der Schmelze. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Erzeugung von Eisen und Stahl an die großtechnische Beherrschung der Sauerstoffbewegung in den einzelnen Prozeßstufen gebunden.

Entsprechende Bedeutung sollte der Sauerstoffanalytik zukommen. Die konventionelle chemische Analyse auf Sauerstoff ist jedoch aus zwei Gründen für die Überwachung und Steuerung der Stahlerzeugungsprozesse nicht geeignet: Erstens erfordert diese Methode einen im Vergleich zum Prozeßablauf zu großen Zeitaufwand, zweitens ist das Ergebnis „Gesamtgehalt an Sauerstoff“ häufig nicht die gefragte Größe. Mit der Entwicklung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmungsmethode ist jetzt ein grundlegender Fortschritt in der Sauerstoffanalytik erzielt worden. Das Meßergebnis „Sauerstoffaktivität“ liegt ohne Probenahme in rd. 20 s vor, Steuerungsmaßnahmen können deshalb sofort und gezielt eingeleitet werden. Chemieanalyse und elektrochemische Messung liefern unterschiedliche Größen, sie ergänzen einander und haben deshalb ihren besonderen Anwendungsbereich.

Elektrochemische Tauchmeßsonden werden seit dem Jahre 1972 in industriellem Maßstab gefertigt^{1) bis 6)}. In den Stahlwerksbetrieben werden sie für Kontrollzwecke, für Steuerungsmaßnahmen, für Entwicklungs- und Optimierungsaufgaben vielfältigster Art eingesetzt. Weiterhin haben sich elektrochemische Sonden auch zur Messung des Sauerstoffpotentials in Gasphasen bewährt.

Der vorliegende Bericht erläutert das Meßprinzip, gibt einen Überblick über gängige Sondenbauformen und behandelt systematische und zufällige Meßfehler.

Grundsätzlicher Aufbau einer Sauerstoffkonzentrationskette

Eine elektrochemische Sauerstoffkonzentrationskette besteht nach *Bild 1* im Prinzip aus zwei isothermen Zellenräumen I und II, die durch einen oxidischen Festelektrolyten gasdicht voneinander abgetrennt sind^{7) bis 10)}. Die beiden Seiten des Festelektrolyten berühren zwei metallische Ableitelektroden, zwischen denen im stromlosen Zustand eine Spannung E , die elektromotorische Kraft der Kette, gemessen werden kann, wenn in den Zellenräumen unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke herrschen. Die EMK der Kette wird durch die Gleichung von C. Wagner beschrieben¹¹⁾. Im Idealfall reiner Ionenleitung im Festelektrolyten geht die Gleichung von C. Wagner in die bekannte Nernst'sche Gleichung über. Die angegebene Vorrichtung kann verschiedenen Zwecken dienen: entweder als Sauerstoffbatterie mit dem Ruhepotential E oder als Meßfühler für das Sauerstoffpotential. Hier interessiert nur die letztgenannte Nutzenanwendung. Die Gleichung von Nernst schreibt vor, daß zur Bestimmung des unbekannten Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2}' , die EMK der Kette und die absolute Temperatur gemessen werden müssen; außerdem muß der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}'' fest vorgegeben und bekannt sein. Den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}'' bezeichnet man deshalb als Bezugs- oder

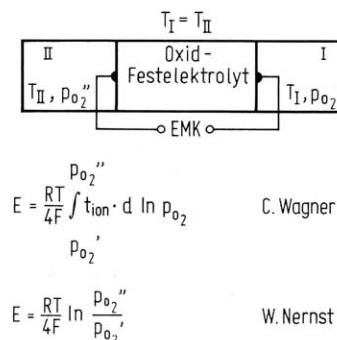


Bild 1. Schema einer isothermen Sauerstoffkonzentrationskette und Grundgleichungen für die EMK

Figure 1. Set-up of an isothermal oxygen concentration cell and basic equations for the EMF

*) Vorgetragen auf dem Eisenhüttag 1978, Fachsitzung Gruppe 1: Metallurgie, am 9. November 1978 in Düsseldorf.

Referenzdruck. Aus der Nernstschen Gleichung folgt, daß die EMK mit steigender Temperatur zunimmt; außerdem bedingt der logarithmische Zusammenhang zwischen E und p_{O_2} einen großen Meßbereichsumfang gleicher, relativer Meßempfindlichkeit.

Thermodynamische Eichfunktionen

In den folgenden Ausführungen sollen die Zellenräume I und II näher betrachtet werden. Zur Festlegung des Bezugsdruckes verwendet man bei Gasmeßsonden in der Regel Luft, die kontinuierlich durch den Zellenraum II geleitet wird. Für Tauchmeßsonden werden für diesen Zweck heute ausschließlich Metall/Metalloxid-Gemische verwendet; bewährt haben sich Mo/MoO₂- und Cr/Cr₂O₃-Gemische. Im Bezugsgemisch ist sowohl die Aktivität des Metalls als auch die Aktivität des koexistierenden Oxids gleich eins, deshalb folgt

$$R T \ln p_{O_2}' = \frac{2}{y} \Delta G_{(Me, O_2)}^0 \quad (1)$$

$\Delta G_{(Me, O_2)}^0$ bedeutet die freie Bildungsenthalpie des Oxids; sie ist in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt.

$$a_O = \exp \frac{\frac{1}{y} \Delta G_{(Me, O_2)}^0 - \Delta G_{[O]}^0 - 2 F E}{R T} \quad (3)$$

Diese Beziehung gilt für beliebige Metallschmelzen: für Eisen, Kupfer, für Nickel oder Natrium; einzusetzen sind die jeweils zutreffenden thermodynamischen Funktionen für die Sauerstofflösung und das Bezugsgemisch.

Bei Messungen in legierten Stahlschmelzen muß die Einwirkung von Legierungselementen auf die Sauerstoffaktivität berücksichtigt werden, wenn man den Meßwert „Sauerstoffaktivität“ als „Massengehalt an Sauerstoff“ angeben will. Das für diese Korrekturrechnung bewährte Konzept der Wechselwirkungskoeffizienten geht ebenfalls auf C. Wagner zurück¹²); es gilt, strenggenommen, nur für verdünnte Lösungen. Aus Untersuchungen an 20-kg-Edelstahl-Induktionsofenschmelzen geht hervor, daß die Wechselwirkungskoeffizienten bei konzentrierten Lösungen erwartungsgemäß nicht konstant sind, sondern in der Regel von dem Gehalt an dem betreffenden Legierungselement selbst abhängen¹³). In Bild 2 sind die Ergebnisse an Chrom-Nik-

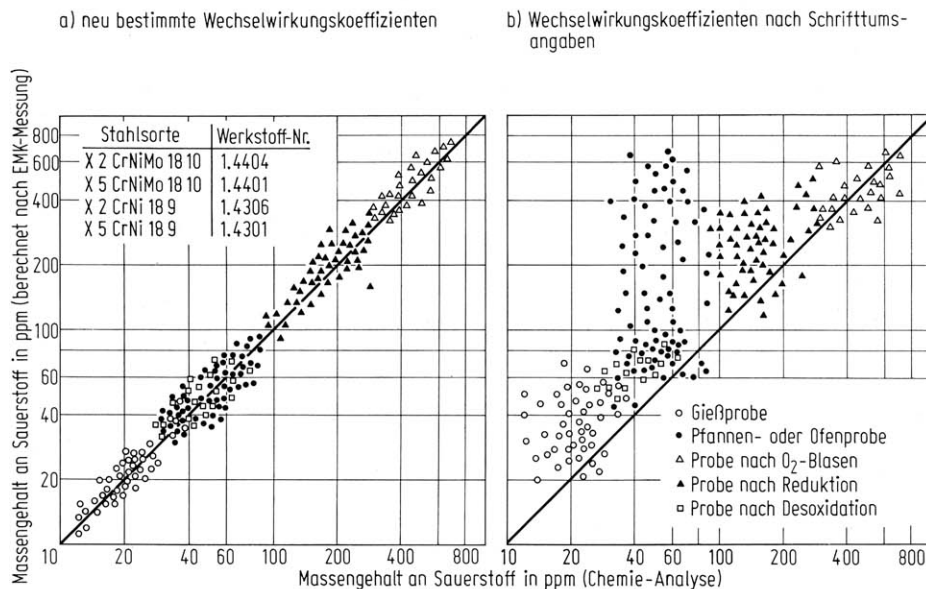


Bild 2. Vergleich zwischen EMK-Messung und Chemieanalyse bei hochlegierten Cr/Ni-Stahlschmelzen [nach P. Meierling¹³]
Figure 2. Comparison between EMF measurements and chemical analysis illustrated for high alloy Cr/Ni steel

Den Zellenraum I bildet bei Tauchmessungen die Metallschmelze; deshalb muß der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}' in Sauerstoffaktivität umgeschrieben werden. Zu diesem Zweck betrachtet man den Gleichgewichtszustand der Sauerstofflösung in der Metallschmelze. Es gilt

$$R T \ln p_{O_2}' = 2 \Delta G_{[O]}^0 + 2 R T \ln a_O \quad (2)$$

Die freie Lösungsenthalpie $\Delta G_{[O]}^0$ ist ebenfalls für viele Metallschmelzen bekannt. Standardzustand für Sauerstoff ist eine hypothetische Schmelze mit einem Massengehalt von 1% Sauerstoff, der vereinbarungsgemäß die Sauerstoffaktivität eins zugeschrieben wird. Dieser Bezugszustand besitzt den praktischen Vorteil, daß bei unlegierten Schmelzen die Aktivität mit meist ausreichender Genauigkeit unmittelbar als Massengehalt in Prozent gelesen werden kann.

Einsetzen der beiden Formeln in die Nernstsche Beziehung liefert folgende Endgleichung:

kel-Basissschmelzen wiedergegeben. Bei Verwendung der neu bestimmten Wechselwirkungskoeffizienten ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Chemieanalyse und der EMK-Messung. Damit ist die Eignung der EMK-Sonde auch für Messungen in hochlegierten Stahlschmelzen nachgewiesen.

Festelektrolyte

Als Festelektrolyte für Sauerstoffmeßsonden sind nur Oxide geeignet, die gegenüber der Metallschmelze thermodynamisch stabil sind, eine überwiegende und hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen und eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Unter diesen Randbedingungen stehen bis heute nur zwei Werkstoffe zur Verfügung: stabilisiertes ZrO₂ und mit Einschränkung dotiertes ThO₂. Beide Elektrolyte zeichnen sich durch eine abnorm große Ionenleitfähigkeit aus. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, daß beim Ein-

bau von je einem Mol CaO, MgO, Y₂O₃ oder La₂O₃ in das kubische Wirtsgitter mit Fluoritstruktur je ein Mol Sauerstoffionenleerstellen entsteht¹⁴⁾¹⁵⁾. Die Mischkristallbildung bewirkt also einen hohen Ionenfehlungsgrad im Anionenteilgitter. Die Sauerstoffionen benutzen die Leerstellen als sozusagen jederzeit verfügbares Transportmittel; sie sind deshalb sehr beweglich. Die Kationen sind dagegen in ein nahezu vollbesetztes Kationenteilgitter eingemauert; ihre Beweglichkeit ist deshalb gering. Stabilisiertes ZrO₂ und dotiertes ThO₂ sind somit überwiegende Sauerstoffionenleiter.

ZrO₂ besitzt jedoch gegenüber ThO₂ einen wesentlichen Vorteil: Bei knapper Zugabe an MgO oder CaO und nach Durchführung einer bestimmten Wärmebehandlung weist das Gefüge Ausscheidungen an tetragonaler oder monokliner Phase auf und ist damit mechanisch vorgespannt. Dieser Zustand ist die Ursache einer ungewöhnlich hohen Temperaturwechselbeständigkeit von „teilstabilisiertem“ ZrO₂¹⁶⁾. Bei ThO₂ wurden vergleichbare Möglichkeiten bisher nicht aufgefunden; bei diesem Werkstoff ist eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit nur durch Miniaturisierung zu erreichen.

Stabilisiertes und teilstabilisiertes ZrO₂ sowie dotiertes ThO₂ sind Werkstoffe mit einer bewußt gezüchteten, hohen Ionenleitfähigkeit. Dennoch muß beachtet werden, daß auch in diesen Elektrolyten bei extrem niedrigen Sauerstoffpartialdrücken Überschußelektronen und bei hohen Sauerstoffpartialdrücken Defektelektroden am Ladungstransport beteiligt sind¹⁷⁾¹⁸⁾. Beginnende Elektronenleitung im Elektrolyten verursacht teilweisen Kurzschluß der Konzentrationskette und damit systematische Meßfehler. Die Güte des Elektrolyten kann beurteilt werden nach dem Wert seiner Ionenüberföhrungszahl, die möglichst gleich eins sein sollte.

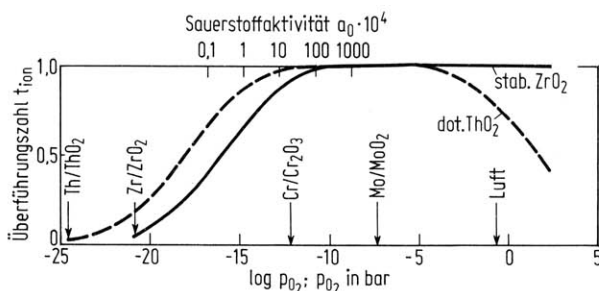


Bild 3. Ionenüberföhrungszahl von stabilisiertem ZrO₂ und dotiertem ThO₂ bei 1600°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Figure 3. Ion transport number in stabilized ZrO₂ and in doped ThO₂ at 1600°C as function of the oxygen partial pressure

In Bild 3 ist diese Kennzahl für die beiden gebräuchlichen Elektrolyte in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für eine Temperatur von 1600°C aufgetragen. In das Bild sind außerdem der für Stahlschmelzen wichtige Meßbereich von 0,1 bis 1500 ppm Sauerstoff sowie die Lage der Sauerstoffpartialdrücke für die Bezugsgemische Cr/Cr₂O₃ und Mo/MoO₂ sowie Luft angegeben. Aus dem Bild geht hervor, daß dotiertes ThO₂ mit Luft als Bezugsgas nicht eingesetzt werden sollte, weil dann im Elektrolyten erhebliche Defektelektronenleitung auftritt. Von dieser Einschränkung ist stabilisiertes ZrO₂ dagegen frei. Andererseits weist dotiertes ThO₂ gegenüber stabilisiertem ZrO₂ Vorteile auf bei Messungen in Stahlschmelzen mit niedriger Sauerstoffaktivität: Die Ionenüberföhrungszahl ist bei dotiertem ThO₂ nahezu gleich eins, auch bei einem Sauerstoff-

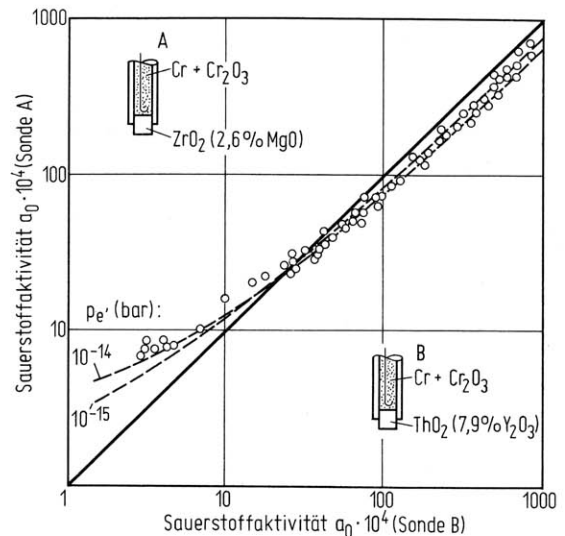


Bild 4. Vergleichsmessungen mit zwei Sonden unterschiedlicher Bauart in derselben Laborschmelze [nach D. Janke und H. Richter¹⁹⁾]

Figure 4. Comparative measurements with two probes of different type functioning in the same laboratory melt

gehalt von nur wenigen ppm. Bild 4 zeigt Ergebnisse von Labormessungen mit zwei verschiedenen Sonden, die gleichzeitig in dieselbe Schmelze variabler Sauerstoffaktivität eintauchen¹⁹⁾. Beide Sonden weisen ein Cr/Cr₂O₃-Bezugsgemisch auf. Man kann voraussetzen, daß die Sonde B mit dotiertem ThO₂-Elektrolyten nahezu ideal arbeitet, während dagegen die Sonde A mit teilstabilisiertem ZrO₂ Fehler aufweist, die ursächlich auf Elektronenleitung zurückzuführen sind. Bei kleinen Sauerstoffaktivitäten zeigt die Sonde A zu hohe, bei größeren Sauerstoffaktivitäten zu kleine Werte an im Vergleich zur Sonde B. Durch die Meßwerte sind zwei Kurven mit den Parametern p_e' von 10⁻¹⁴ und 10⁻¹⁵ bar gezogen. Diese theoretisch begründbaren Korrekturrechnungen¹⁷⁾¹⁸⁾ sind üblich und notwendig, um Fehler durch Elektronenleitung auszugleichen.

Die Erörterung der Elektrolyteigenschaften soll beendet werden mit einigen Anmerkungen: Im Schrifttum findet man häufig die Behauptung, daß nur Elektrolyte mit überwiegender Sauerstoffionenleitung für Sauerstoffkonzentrationsketten geeignet seien. Diese Einschränkung ist theoretisch nicht zu begründen²⁰⁾; sie ist darüber hinaus widerlegt durch Messungen an kationenleitenden Doppeloxiden, wie (Mg, Al)-Spinell²¹⁾²²⁾, Forsterit²³⁾, Mullit²⁴⁾²⁵⁾ und Ca-Zirkonat²⁶⁾, die zu EMK-Werten in Übereinstimmung mit der Nernstischen Gleichung führten. Man kann vermuten, daß hier noch Fortschritte in der Elektrolytentwicklung möglich sind. – Die Oxide CaO, MgO und Al₂O₃ werden als Festelektrolyte nicht mehr in Betracht gezogen: Ihre thermisch bedingte, ziemlich niedrige Ionenleitfähigkeit kann durch Mischkristallbildung nicht wesentlich erhöht werden. Deshalb sind die genannten Oxide sehr empfindlich gegenüber geringen Verunreinigungen mit polyvalenten Kationen, die eine unkontrolliert hohe Elektronenleitung verursachen. Demgegenüber ist für die oben aufgezählten Doppeloxide ein ziemlich breiter Homogenitätsbereich mit entsprechend ausgeprägter chemischer Fehlordnung sowie hoher Ionenleitfähigkeit kennzeichnend. – Es bleibt noch anzumerken, daß Tauchsonden mit sulfidischem Elektrolyten zur Messung des Schwefelgehaltes in Stahlschmelzen nicht verwirklicht werden können wegen Störreaktionen mit ge-

löstem Sauerstoff. In dieser „Umwelt“ sind Sulfide in der Regel thermodynamisch nicht stabil²⁷⁾).

Bauformen elektrochemischer Sauerstoffmeßsonden und Meßwerterfassung

Der eingangs beschriebene, grundsätzliche Aufbau einer Sauerstoffkonzentrationskette kann in unterschiedlichen Sondenbauformen verwirklicht werden.

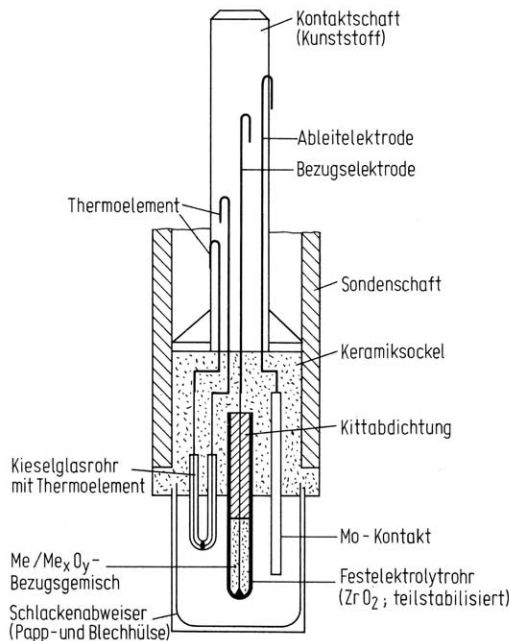


Bild 5. Meßkopf einer Einwegtauchsonde
Figure 5. Detecting element of a one-way probe

Bild 5 zeigt als Beispiel das Schema einer Einweg-Tauchmeßsonde. Der Meßkopf besteht aus Kontaktschiff, Keramiksockel und Schlackenabweiser. Der am Keramiksockel ansetzende Sondenschiff wurde in dieser Schemazeichnung nur angedeutet. In den Keramiksockel sind das Thermoelementrohr, der Sauerstoffmeßfühler und die Ableitelektrode eingelassen. Der Meßfühler besteht in diesem Ausführungsbeispiel aus einem Elektrolytrohr, in dessen Innerem – dem Zellenraum II – sich das Metall/Metalloxid-Bezugsgemisch mit der Bezugselektrode befindet. Die sauerstoffhaltige Metallschmelze bildet den Zellenraum I. Zwischen Bezugs- und Ableitelektrode wird die EMK der Kette gemessen.

Für den Meßfühler haben sich verschiedene Bauformen herausgebildet²⁸⁾. In Bild 6 sind die wichtigsten Grund-

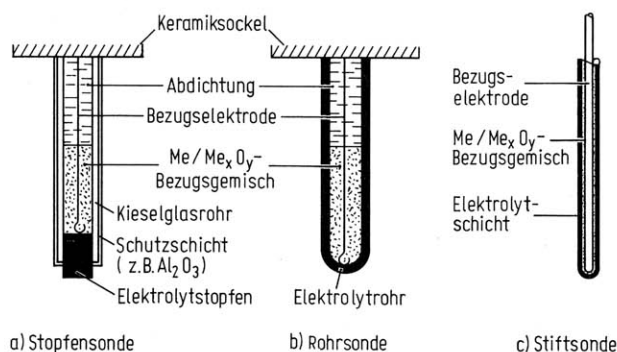


Bild 6. Grundtypen elektrochemischer Sauerstoffmeßfühler
Figure 6. Basic types of electrochemical oxygen sensors

typen – Stopfsonde, Rohrsonde und Stiftsonde – schematisch dargestellt. Die Stopfsonde besteht aus einem Kieselglasrohr, in dessen Spitze der Elektrolytstopfen eingesintert ist. Um Störreaktionen zu vermeiden, muß das Kieselglas mit einer Schicht aus einem stabilen Oxid, wie zum Beispiel Al_2O_3 , abgedeckt sein²⁹⁾. Diese Bauform des Meßfühlers läßt eine Miniatursierung des Elektrolyten zu; deshalb könnte sie auch für dotiertes ThO_2 geeignet sein. – Die heute übliche Bauform des Meßfühlers ist die Rohrsonde. Als Elektrolytwerkstoff eignet sich nur teilstabilisiertes ZrO_2 mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit. Andere Elektrolytwerkstoffe gehen ohne Vorwärmung beim Eintauchen in eine Schmelze von 1600°C in der Regel zu Bruch. – Eine besonders interessante Entwicklung der letzten Zeit stellt die Stiftsonde dar³⁰⁾. Die Schicht aus Metall/Metalloxid und die Schicht aus dem Elektrolytwerkstoff werden durch Flamspritzen auf die Trag- und Bezugselektrode aufgebracht. Erfahrungen in der Großzahlfertigung von Stiftsonden liegen bisher allerdings noch nicht vor. Ein besonderer Vorteil dieser Miniatursonde könnte darin bestehen, daß auch ThO_2 als Elektrolytwerkstoff verwendet werden kann.

Zur Registrierung der Sondensignale eignen sich Zweikanalkompensationsschreiber hoher Eingangsimpedanz. In letzter Zeit sind auch Digitalgeräte mit Kleinrechnern entwickelt worden, die die Temperatur, die EMK und die Sauerstoffaktivität unmittelbar anzeigen. Hinsichtlich der Festlegung geeigneter Abfragekriterien für das EMK-Signal bestehen allerdings noch immer Probleme, so daß die zusätzliche optisch-analoge Aufzeichnung dieser Signalspur zu empfehlen ist. Die Sondensignale können auch für einen vorhandenen Rechner aufbereitet werden zur Prozeßkontrolle oder zur Prozeßsteuerung.

Für die Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasatmosphären werden Sonderbauformen der Meßkette eingesetzt³¹⁾. In Bild 7 sind die beiden Grundtypen der Exo-Sonde und der Endo-Sonde dargestellt. Bei der Endo-Sonde wird dem Meßgerät kontinuierlich zwischengekühltes und gefiltertes Meßgas zugeführt. Es muß im Einzelfall geprüft werden, welchen Informationswert die Messung besitzt, wenn die Temperatur im Gasraum von der in der Meßkette abweicht und die Zwischenkühlung unter Kondensatbildung abläuft. Dieses Problem entfällt bei der Exo-Sonde, deren Meßfühler direkt in den Gasraum eingebaut ist. Bei dieser

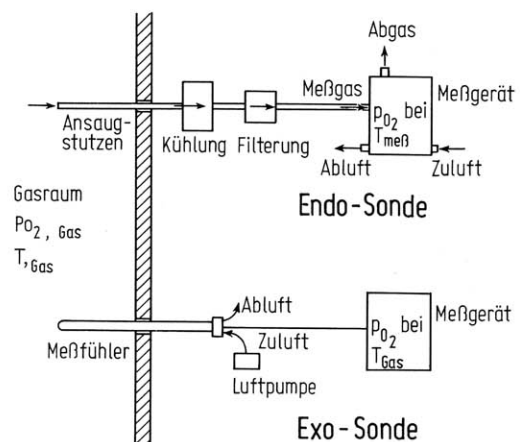


Bild 7. Grundtypen elektrochemischer Gasmeßsonden

Figure 7. Basic types of electrochemical probes, suited for measurements in gas phases

Meßanordnung wirken sich jedoch bei Langzeitmessungen Staubablagerungen auf die Funktion der Sonde nachteilig aus: Die Ansprechempfindlichkeit sinkt ab, die EMK driftet unkontrolliert, und die äußere Ableit-elektrode korrodiert. Die Ansprechzeit von Gasmeß-sonden ist kleiner als 1 s. Diese Eigenschaft kann für die Untersuchung der Kinetik von Verbrennungsvor-gängen durchaus von Nutzen sein; in den meisten Fäl-len wird man jedoch eine Dämpfung des SONDENSIG-nals vornehmen müssen³²⁾. Die Lebensdauer von Gasmeß-sonden beträgt Monate, in günstigen Einsatzfällen mit geringer Staubbelastung auch Jahre.

Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Die absolute Meßgenauigkeit der elektrochemischen Sauerstoffsonde wird zunächst bestimmt durch die Genauigkeit der thermodynamischen Daten, die als Eich-funktionen in die Endformel für die Sauerstoffaktivität eingesetzt werden. Hinzu treten systematische Meßfeh-ler.

In bezug auf die Thermodynamik ist festzustellen, daß im wesentlichen zwei Datensätze in Gebrauch sind, die zu Unterschieden in der Sauerstoffaktivität bei 1600°C bis zu 25% führen³³⁾ bis ³⁶⁾. Es liegt nahe, die unter Ver-wendung bestimmter thermodynamischer Datensätze vorgenommene Eineichung mit Hilfe der chemischen Analyse zu überprüfen. Voraussetzung für eine derarti-ge Untersuchung ist eine oxidsuspensionsfreie Schmel-ze, die aller Erfahrung nach nur im Labor und auch dort nur angenähert zu verwirklichen ist. Bild 8 gibt

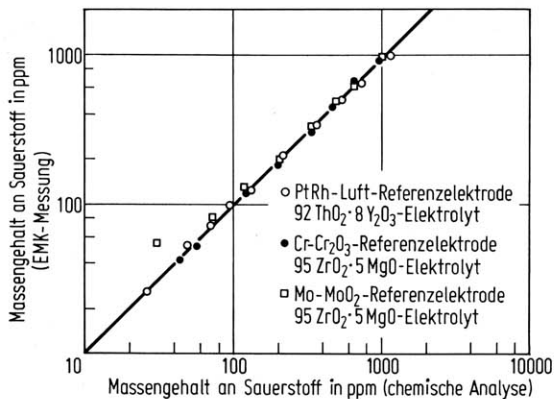


Bild 8. Eichung von Sauerstoffketten mit verschiedenen Bezugselektroden in Reineisenschmelzen bei 1600°C [nach D. Janke und W. A. Fischer³⁵⁾]

Figure 8. Calibration of oxygen probes with different reference mixtures in pure liquid iron at 1600°C

das Ergebnis einer solchen Überprüfung wieder³⁵⁾. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen elektrochemisch gemessenem und chemisch analysiertem Sauerstoffgehalt. Widerspruchsfrei ist auch die Tempe-raturabhängigkeit der in dieser Arbeit ermittelten ther-modynamischen Daten³⁷⁾. Es muß allerdings ergänzt werden, daß andere Verfasser auch hiervon abweichende Eichfunktionen verwenden. Um die Vergleichbar-keit von Meßergebnissen sicherzustellen, sollten in Ver-öffentlichungen immer die jeweilig benutzten Bezugs-größen angegeben werden.

Neben dem grundsätzlichen Aspekt der Meßgenauig-keit sind für die Praxis auch die Meßerfolgsrate und die Reproduzierbarkeit der Messungen von großer und vielleicht sogar größerer Bedeutung. Wenn metallurgi-

sche Prozesse aufgrund von EMK-Messungen gesteuert werden sollen, muß die Meßerfolgsrate mindestens 90% erreichen; gute Sondenfabrikate führen durchaus zu diesem Ergebnis. Nach bisheriger Erfahrung wird die Meßerfolgsrate im wesentlichen bestimmt durch die Temperaturwechselbeständigkeit des Festelektrolyten. Auf diesem Gebiet muß noch weitere Entwicklungsar-beit geleistet werden. Demgegenüber sind andere Feh-lerinflüsse, wie unzureichende Meßkreisisolierung und erhöhte Kontaktwiderstände, leicht zu beheben. Um vorgegebene Parameter, wie Eintauchdauer und Tauch-position, strikt einhalten zu können, ist der Einsatz einer mechanischen, halbautomatisch arbeitenden Vor-richtung zu empfehlen. – Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird durch zufällige Meßfehler bestimmt. Legt man für die Temperaturmessung einen Größtfeh-ler von $\pm 2^\circ\text{C}$ und für die EMK-Messung einen Größt-fehler von $\pm 3\text{ mV}$ zugrunde, so beträgt der Maximal-fehler für die Sauerstoffaktivität nach dem Fehlerfort-

Tafel 1. Reproduzierbarkeit von EMK-Messungen in Pfannenschmelzen [nach W. Pluschkell u. a.³⁸⁾ ³⁹⁾]

Table 1. Reproducibility of EMF measurements on ladle melts

Da- tum	Schmelzen- zustand	Bezugs- gemisch	E mv	T °C	$a_{\text{O}} \cdot 10^4$	$\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$
1974	unberuhigt	Mo/MoO ₂	191	1554	400	
			189	1550	400	
			192	1550	385	
			$\bar{x} = 190,7$ $\sigma = \pm 1,5$	$\bar{x} = 1551,3$ $\sigma = \pm 2,3$	$\bar{x} = 395,0$ $\sigma = \pm 8,7$	$\pm 2,2\%$
1974	halbberuhigt	Mo/MoO ₂	283	1568	125	
			286	1567	122	
			290	1565	117	
			$\bar{x} = 286,3$ $\sigma = \pm 3,5$	$\bar{x} = 1566,7$ $\sigma = \pm 1,5$	$\bar{x} = 121,3$ $\sigma = \pm 4,0$	$\pm 3,3\%$
1978	beruhigt	Cr/Cr ₂ O ₃	135	1600	5,7	
			133	1600	5,9	
			129	1599	6,1	
			134	1600	5,8	
			(104)?	1600	$\bar{x} = (9,1)?$	
			$\bar{x} = 132,8$ $\sigma = \pm 2,6$	$\bar{x} = 1599,8$ $\sigma = \pm 0,5$	$\bar{x} = 5,87$ $\sigma = \pm 0,17$	$\pm 2,9\%$

pflanzungsgesetz rd. $\pm 5\%$. Aus Tafel 1 geht die Repro-duzierbarkeit von hintereinanderfolgenden EMK-Mes-sungen in derselben unberuhigten, halbberuhigten oder vollberuhigten Pfannenschmelze hervor³⁸⁾ ³⁹⁾. Unter idealen Meßbedingungen kann die 5%-Grenze noch deutlich unterschritten werden. Teil der „idealen Meßbedingungen“ ist die Homogenität der Stahlschmelze.

Auf systematische Meßfehler kann nur kurz eingegan-gen werden. Als Beispiele seien genannt:

- Elektronenleitung im Festelektrolyten bewirkt einen theoretisch erfaßbaren Spannungsabfall. Darüber hinaus wird Sauerstoff durch die Elektrolytwand vom höheren zum tieferen Potential transportiert. Der Sauerstoffstrom kann eine Elektrodenpolarisa-tion bewirken, die wiederum eine zusätzliche Über-spannung hervorruft⁴⁰⁾ bis ⁴²⁾. Dieser Sekundäreffekt der Elektronenleitung ist bisher unzureichend unter-sucht.
- Unzureichend sind auch die Kenntnisse über die Wirkungsweise von Verunreinigungen im Elektroly-ten. Mikroskopisch-analytische Untersuchungen ha-ben ergeben, daß viele Fremdoxide in ZrO₂ die Korngrenzen des Gefüges belegen. Möglicherweise verändern Korngrenzsubstanzen die Leiteigen-schaften des Elektrolyten oder lösen sich bevorzugt in der desoxidierten Stahlschmelze, wobei undefi-nierte Mischpotentiale auftreten.

– Systematische Meßfehler treten auch auf, wenn sich Reaktions- und Deckschichten auf dem Elektrolyten bilden. Derartige Schichten können entstehen durch Umsetzungen des Elektrolytwerkstoffs mit Komponenten der Schmelze oder bei Langzeittauchung durch Absetzen von Desoxidationsprodukten auf dem Meßfühler. Bild 9 zeigt Aufnahmen von der Elektrolytoberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop nach Eintauchen der Sonden in Stahlschmelzen mit unterschiedlicher Sauerstoffaktivität⁴³⁾. Mit steigendem Aluminiumgehalt der Schmelze bedeckt sich die Elektrolytoberfläche immer stärker mit Al_2O_3 . Dieser Vorgang beeinflusst den Meßwert der Sonde.

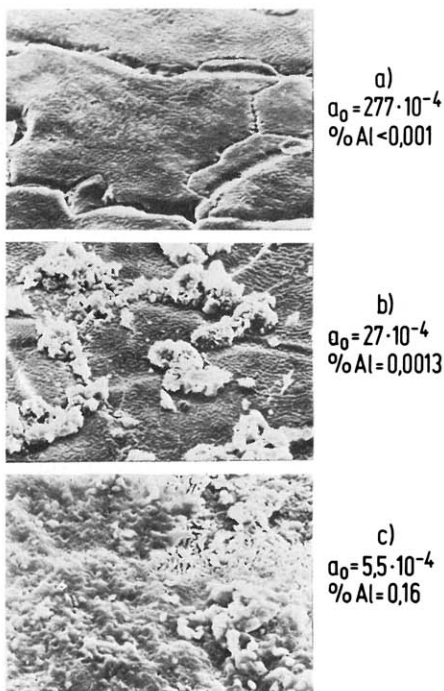


Bild 9. Elektrolytoberfläche ($\text{ZrO}_2 + 2,4\% \text{ MgO}$) nach Eintauchen der Sonde in Stahlschmelzen unterschiedlicher Sauerstoffaktivität [nach D. Janke⁴³⁾]

Figure 9. Surfaces of electrolytes ($\text{ZrO}_2 + 2,4\% \text{ MgO}$) after immersion of the probes into liquid steel of different oxygen activity

Die Erforschung der Ursachen systematischer Meßfehler ist notwendig, um die Weiterentwicklung der elektrochemischen Meßtechnik gezielt voranzutreiben. Eine aktuelle Aufgabe besteht zum Beispiel darin, den Reinheitsgrad der verwendeten Elektrolyte wesentlich zu erhöhen.

Zusammenfassung

Seit rund sechs Jahren werden in den Stahlwerken elektrochemische Sauerstoffmeßsonden für Kontrollzwecke, für Steuerungsmaßnahmen und für metallurgische Entwicklungsaufgaben eingesetzt. Die dabei gesammelten, vielfältigen Erfahrungen zeigen, daß der Meßwert „Sauerstoffaktivität“ eine grundlegende Information sowohl für die Prozeßtechnik als auch für die Prozeßentwicklung darstellt.

Aus der Vielzahl der Sondenbauformen hat sich jetzt ein Standardtyp entwickelt: Der Meßfühler der Tauchsonde besteht aus einem Elektrolytrohr aus teilstabilisiertem ZrO_2 mit einer $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Füllung als Bezugsgemisch. Um kontrollierte Meßbedingungen einzuhalten,

sollte die Tauchung der Meßsonden mit einer mechanischen Vorrichtung vorgenommen werden. Die Entwicklung digitaler Anzeigergeräte ist noch nicht abgeschlossen. Gasmesssonden werden als Exo- oder Endo-Sonden ausgeführt.

Die Funktion der Meßsonde hängt entscheidend von der Qualität des Elektrolyten ab. Der Elektrolyt muß gegenüber der Stahlschmelze thermochemisch stabil sein, eine überwiegende und hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen und eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Systematische Meßfehler werden verursacht durch Elektronenleitung im Festelektrolyten, durch Elektrodenpolarisation und durch Deckschichtbildung. Diese Einflußgrößen sind vor allem bei Messungen sehr kleiner Sauerstoffaktivitäten wirksam. Die Klärung dieser Grundsatzprobleme ist Voraussetzung für die erfolgreiche Weiterentwicklung der Meßsonden. In bezug auf den Einsatz der Sonden im Stahlwerk sind die Meßerfolgsrate und die Reproduzierbarkeit der Messungen von ausschlaggebender Bedeutung. Die Meßerfolgsrate übersteigt bei guten Sondenfabrikaten in der Regel 90%; die Reproduzierbarkeit hintereinanderfolgender Messungen in derselben homogenen Pfannenschmelze beträgt rd. $\pm 5\%$ relativ.

Summary

For approximately the past six years electrochemical oxygen probes have been used in steelworks for purposes of process control and process development. The varied experience gained has shown that the oxygen activity measured is a basic information of advantage for the art and science of steelmaking.

From the large number of various prototypes a standard type of probe has now been constructed: the sensor of the probe consists of an electrolyte tube made of partially stabilized ZrO_2 with a $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -reference mixture. In order to control the measuring conditions carefully it is advisable to use a mechanical device for dipping the probes into the liquid steel. The development of digital displays has not yet been completed. "Exo"- and "endo"-probes are cells suited for measurements in gas phases.

The function of the probe depends essentially on the quality of the solid electrolyte. The electrolyte should be thermochemically stable in contact with liquid steel and it should be a predominant ionic conductor as well as a material with an adequate thermal shock resistance. Systematic errors in the measurements are attributable to electronic conductivity within the electrolyte, to polarisation of the electrodes, and to the formation of surface layers. The clarification of these basic aspects is a presupposition for the further successful development of the probes. When applying probes in steelworks, the success rate and the reproducibility of the measurements are of utmost importance. The success rate normally exceeds 90% in case of good probe products; the reproducibility of successive measurements at the same ladle heat is about $\pm 5\%$ on a relative basis.

Schrifttum

- 1) Pluschke, W., u. U. Pückoff: Hoesch-Ber. 7 (1972) S. 163/68.
- 2) Chastant, M., C. Gatellier u. M. Olette: SIMAC-Conference Proceedings, Sheffield, 1972, S. P 11/1-P 11/6.
- 3) Svensson, A.: Wie unter 2). S. P 8/1-P 8/6.
- 4) Faurschou, D. K., u. J. C. Pope: Wie unter 2). S. P 10/1-P 10/6.

- ⁵⁾ Catoul, Ph.: Bericht des Centre Rech. Métallurg. Nr. 108/nj, 1972.
- ⁶⁾ Centre Rech. Métallurg. Nr. 35, 1973, S. 33/40.
- ⁷⁾ Rapp, R. A., u. D. A. Shores: Solid electrolyte galvanic cells. In: Techniques of metals research. Ed.: R. F. Bunshah. Vol. 4. P. 2. New York/London/Sydney/Toronto 1970. S. 123/92.
- ⁸⁾ Goto, K. S., u. W. Pluschkell: Oxygen concentration cells. In: Physics of electrolytes. Vol. 2. London/New York 1972. S. 539/622.
- ⁹⁾ Fischer, W. A., u. D. Janke: Metallurgische Elektrochemie. Düsseldorf/Berlin/Heidelberg/New York 1975.
- ¹⁰⁾ Worrell, W. L.: Oxide solid electrolytes. In: Topics in applied physics. Vol. 21. Berlin/Heidelberg/New York 1977. S. 143/68.
- ¹¹⁾ Wagner, C.: Z. phys. Chem., Abt. B, 21 (1933) S. 25/41.
- ¹²⁾ Wagner, C.: Thermodynamics of alloys. Reading/Mass., London 1952.
- ¹³⁾ Meierling, P.: In: 3. Germany-Japan seminar, Düsseldorf, April 27–28, 1978. Preprints. [Hrsg.:] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf 1978. S. 203/30. – Siehe auch: Fischer, W. A., D. Janke, R. Baum u. P. Meierling: Arch. Eisenhüttenwes. demnächst.
- ¹⁴⁾ Wagner, C.: Naturwiss. 31 (1943) S. 265/68.
- ¹⁵⁾ Hund, F.: Z. phys. Chem. 199 (1952) S. 142/51.
- ¹⁶⁾ Janke, D., u. W. A. Fischer: Stahl u. Eisen 97 (1977) S. 945/47.
- ¹⁷⁾ Schmalzried, H.: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66 (1962) S. 572/76.
- ¹⁸⁾ Pluschkell, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) S. 11/18.
- ¹⁹⁾ Janke, D., u. H. Richter: Wie unter ¹³⁾. S. 160/74. – Dieselben: Arch. Eisenhüttenwes. 50 (1979) S. 93/100.
- ²⁰⁾ Pluschkell, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) S. 401/03.
- ²¹⁾ Catoul, P., P. Tyon u. A. Hans: Centre Nation. Rechn. Metallurg. Nr. 11, 1967, S. 57/62.
- ²²⁾ Fischer, W. A., u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) S. 837/41.
- ²³⁾ Pluschkell, W., u. H.-J. Engell: Ber. Dt. keram. Ges. 45 (1968) S. 388/94.
- ²⁴⁾ Fischer, W. A., u. D. Janke: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) S. 707/16.
- ²⁵⁾ Löschner, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) S. 479/87; 41 (1970) S. 825/27.
- ²⁶⁾ Fischer, W. A., D. Janke u. M. Schulenburg: Arch. Eisenhüttenwes. 47 (1976) S. 525/30.
- ²⁷⁾ Schmalzried, H.: Arch. Eisenhüttenwes. 48 (1977) S. 319/22.
- ²⁸⁾ Steffen, R.: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 547/51.
- ²⁹⁾ Hartog, H. W. den, u. B. Slangen: Ironmaking & Steelmaking 3 (1976) Nr. 2, S. 64/70.
- ³⁰⁾ Janke, D., u. K. Schwerdtfeger: Stahl u. Eisen 98 (1978) S. 825/29.
- ³¹⁾ Gatellier, Ch., u. M. Olette: Vortrag im EMK-Arbeitskreis des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 9. März 1977 in Düsseldorf.
- ³²⁾ Record, R. G. H.: Iron & Steel 45 (1972) S. 317/23.
- ³³⁾ Elliott, J. F., M. Gleiser u. V. Ramakrishna: Thermochemistry for Steelmaking. Vol. 2. Thermodynamics and transport properties. Reading/Mass., Palo Alto, London 1963.
- ³⁴⁾ Chastant, M., C. Gatellier, M. Jon u. M. Olette: Schnellbestimmung der Sauerstoffaktivität im flüssigen Stahl mit Hilfe einer elektrochemischen Festelektrolytzelle unter Verwendung eines Feststoffbezuges. (Gemeinsames Forschungsprogramm – Vortrag Nr. 6210-21/070). Abschlußbericht. [Hrsg.:] Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Kommission. [Luxemburg] 1973. (Technische Forschung „Stahl“.)
- ³⁵⁾ Janke, D., u. W. A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) S. 755/60.
- ³⁶⁾ Catoul, Ph.: Direkte Bestimmung der Sauerstoffaktivität in der Stahlschmelze. (1. Gemeinsames Forschungsprogramm – Vortrag Nr. 6210-21/070). Abschlußbericht. [Hrsg.:] Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Kommission. Lüttich 1973. (Technische Forschung „Stahl“.)
- ³⁷⁾ Richter, H.: In: Gießen und Erstarren von Stahl. Bd. 2. [Hrsg.:] Kommission der Europäischen Gemeinschaften. Düsseldorf 1977. S. 105/11.
- ³⁸⁾ Pluschkell, W., U. Pückoff, Ch. Gatellier u. M. Olette: Stahl u. Eisen 94 (1974) S. 539/42.
- ³⁹⁾ Pluschkell, W.: EMK-Messungen in Stahlschmelzen bei kleinen Sauerstoffgehalten. 7. international steelmaking days. 23. bis 25. Okt. 1978, Versailles. Vol. 2. Sess. 4, S. 2.38/2.42.
- ⁴⁰⁾ Worrell, W. L., u. J. L. Iskoe: In: Fast ion transport in solids. Solid state batteries and devices. Ed.: W. van Gool. Amsterdam/London/New York 1973. S. 513/21.
- ⁴¹⁾ Donaghey, L. F., u. R. Pong: J. electrochem. Soc. 121 (1974) S. 506/11.
- ⁴²⁾ Ramanarayanan, T. A., u. W. L. Worrell: Metallurg. Trans. 5 (1974) S. 1773/77.
- ⁴³⁾ Janke, D.: Private Mitt.